

⑨Int. Cl. ⑩日本分類
O 07 c 16 B 661
B 01 j 13(9)G 11
13(9)G 113
13(9)G 111

日本國特許庁

⑪特許出願公告

昭46-27442

特許公報

⑫公告 昭和46年(1971)8月10日

発明の数 1

(全2頁)

1

2

⑬グリンドアミドの製造方法

⑭特 願 昭43-53908
⑮出 願 昭43(1968)8月1日
⑯発 明 者 米光英一
柏市今谷上町7の42
同 官守博
東京都大田区田園調布3の27の6
⑰出 願 人 三菱江戸川化学株式会社
東京都千代田区丸の内2の5の2
代 理 人 弁理士 江崎光好

発明の詳細な説明

本発明はグリンドアミドを製造する改良法に関するものである。さらに詳しくは、本発明はアクリルニトリルを過酸化水素で酸化してグリンドアミドを製造するに当り、タングステン系触媒を使用するものであつて、その目的は変化率および収率を向上せしめるにある。

グリンドアミドの製造法としてアクリルニトリルを水溶液中pH7.0~7.5、温度30~35℃で過酸化水素にて酸化する方法は公知である(J. Org. Chem., 26(3)55(1961))。この方法について、本発明者が追試を行つたところ、副反応によるアクリルアミドの生成のため、過酸化水素の損失が大きく、従つてアクリルニトリルの変化率は60~70%程度と低いものである。又グリンドアミドの収率も60~70%程度であつて工業的に満足すべき結果は得られなかつた。

本発明者等はこれらの点について改善すべく種々検討の結果、アクリルニトリルを水溶液中pH7.0~7.5で過酸化水素水を用いて酸化する際に、タングステン酸ソーダ等のタングステン酸のアルカリ塩もしくは燐タングステン酸等のタングステンを含むヘテロポリ酸またはそのアルカリ塩を触媒として使用すれば、過量の過酸化水素を使用することなく、アクリルニトリルの変化率、収率共

に一段と向上させ得ることを見出して本発明を完成したのである。

本発明の方法によれば、過酸化水素はアクリルニトリルと等モルもしくは1割増程度の使用量でアクリルニトリルの変化率および収率共に80%以上にすることができる。

本発明に使用される触媒は、タングステン酸のアルカリ塩としては前述のタングステン酸ソーダの他に、タングステン酸カリウム、タングステン酸アンモニウムがあり、またタングステンを含むヘテロポリ酸としては燐タングステン酸、たとえば、 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 、けいタングステン酸、たとえば、 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 、硼タングステン酸、たとえば、 $H_5BW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 等がある。又これらのアルカリ塩としてソーダ塩またはカリ塩等が使用し得る。触媒使用量は反応条件により異なるが、アクリルニトリルに対し0.01~5モル%の範囲である。

本発明によつて製造されるグリンドアミドは染料及び柔軟剤の中間体、樹脂中間体等の用途を持つものである。

つぎに本発明を更に具体的に説明するために実施例をあげるが、例中変化率、収率はモル%で示し、部は重量部を表わす。

例 1

アクリルニトリル40.1部、タングステン酸ソーダ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)0.25部、水150部の混合物中に温度35℃、pH7.3~7.5で攪拌しながら50.4重量%過酸化水素水56.4部を徐々に滴下する。pH値はn-NaOH水溶液を徐々に添加する事により一定に保つた。過酸化水素水の添加終了後同一条件で5時間攪拌反応を続けた後反応液を分析した結果アクリルニトリルの変化率81.4%でグリンドアミドは0.55モルが生成した。これより反応したアクリルニトリル基準の収率は89%である。

例 2

アクリルニトリル40.1部、タングステン酸カ

3

リウム ($K_2WO_4 \cdot 2H_2O$) 0.256部、水 150部の混合物中に温度33℃ pH7.2~7.4で攪拌下に49.9重量%過酸化水素水56.2部を徐々に滴下した。pH値は例1と同様な方法で一定に保つた。過酸化水素水の添加完了後同一条件で更に5時間攪拌反応を続けた結果アクリルニトリルの変化率82.8%、グリシドアミドの収率86.3%が得られた。

例 3

アクリルニトリル40.2部、燐タングステン酸 10
ナトリウム ($2Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot 18H_2O$) 0.5部、水150部の混合物中に温度30℃ pH6.8~7.0で攪拌下に50.4重量%過酸化水素水56.4部を徐々に滴下した。pH値は例1と同一の方法で一定に保つた。滴下終了後同一条件で5時間攪拌反応を続けた後反応液を分析したところアクリルニトリルの88.6%が反応した。又グリシドアミド収率は80%であつた。

例 4

例3と同一条件にて硼タングステン酸
($B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot 65H_2O$) 0.5部を用いて反応を行なつたところアクリルニトリルの変化率95%、グリシドアミドの収率82%が得られた。

4

例 5

アクリルニトリル40.1部、けいタングステン酸 ($SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$) 0.5部、水 150部の混合物中に温度33℃ pH6.9~7.1で49.9重量%過酸化水素56.3部を攪拌しながら徐々に添加した。pH値は例1と同様な方法で一定に保つた。過酸化水素水の添加完了後更に同一条件で5時間反応せしめたところ、アクリルニトリルの変化率81.1%、グリシドアミドの収率96.1%が得られた。

特許請求の範囲

1 アクリルニトリルを過酸化水素水にて酸化するに当り、タングステン酸のアルカリ塩又はタングステンを含むヘテロポリ酸もしくはそのアルカリ塩を触媒として使用する事を特徴とするグリシドアミドの製造方法。

引用文献

20 特 公 昭39-6961
米国特許 3053857
米国特許 2833787
米国特許 3351635